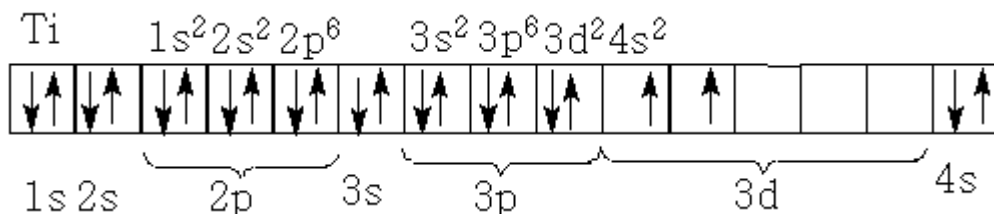


Елементи IVB і VB груп Періодичної системи



Атоми елементів підгрупи Титану мають незавершений передостанній електронний шар, де міститься по два *d*-електрони. На зовнішньому електронному рівні у них розташовано по два *s*-електрони.



Основними для цих елементів є позитивні ступені окиснення: +4 і рідше +2 або +3. Найнижчий ступінь окиснення +2 відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні *s*-електрони. При подальшому віддаванні $(n-1)d$ електронів ступені окиснення зростають до +3 і +4.

При переході від Титану до Цирконію атомні та іонні радіуси елементів дещо збільшуються, а від Цирконію до Гафнію внаслідок лантаноїдного стиснення майже однакові. Тому за властивостями Цирконій і Гафній дуже подібні.

Елементи підгрупи Титану знаходяться в природі лише у вигляді сполук.
Основні мінерали Титану: *рутил* TiO_2 , *ільменіт* $FeTiO_3$, *титаномagnetит* $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$.



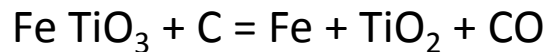
рутил



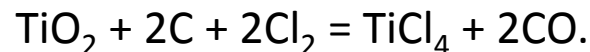
ільменіт

Найпоширеніші мінерали Цирконію: циркон $ZrSiO_4$ та баддалейт ZrO_2 .
Гафній своїх мінералів не утворює, а буває супутником Цирконію в його мінералах.

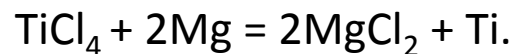
Для добування титану руду спочатку збагачують і виділяють з неї TiO_2 під дією високої температури



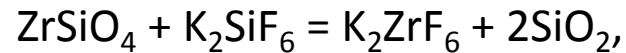
який перетворюється на $TiCl_4$ за температури 750-1000 °C за реакцією :



З тетрахлориду титан відновлюють магнієм або натрієм при 800-900 °C під захисною атмосферою аргону :



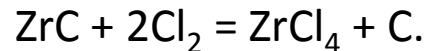
Для добування цирконію і гафнію концентрати силікатів відповідних елементів розкладають, спікаючи їх з фторосилікатом калію:



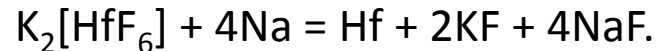
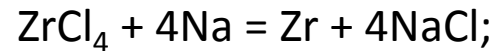
а також піддаючи карбідизації:



Карбід цирконію, що утворився, хлорують:

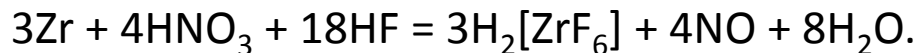
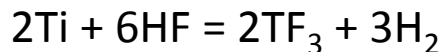


Для розділення цирконію та гафнію застосовують порційну кристалізацію K_2ZrF_6 і K_2HfF_6 , ректифікацію летких сполук (MeCl_4), іонний обмін, селективну екстракцію. Для добування металічних цирконію і гафнію їх відновлюють із сполук натрієм:

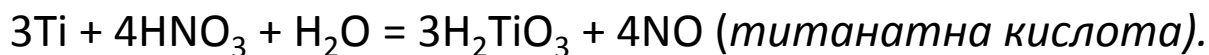
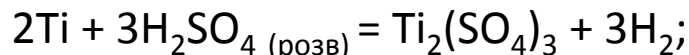
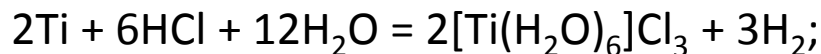


- ❑ Найхарактернішим ступенем окиснення для всіх елементів підгрупи Титану є +4. Сполуки, в яких ці елементи виявляють ступені окиснення +2, нестійкі і окиснюються на повітрі. Відомі сполуки Титану (III).
- ❑ Титан, Цирконій і Гафній на холоді хімічно малоактивні, стійкі проти корозії на повітрі завдяки наявності на поверхні металу захисної плівки оксидів EO_2 .

□ За кімнатної температури ці метали повільно розчиняються у концентрованій фторидній кислоті з утворенням сполук TiF_3 , ZrF_4 , HfF_4 і $H_2[ZrF_6]$, $H_2[HfF_6]$, а також у суміші HNO_3 і HF :



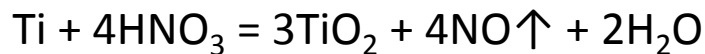
Активність цих металів помітно зростає при нагріванні. Титан, на відміну від Цирконію і Гафнію, розчиняється у гарячих хлоридній, сульфатній і нітратній розведених кислотах :



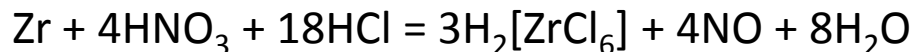
Взаємодія з концентрованими кислотами:



У концентрованій азотній кислоті титан повільно розчиняється з утворенням оксиду TiO_2 .



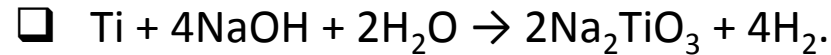
Цирконій та гафній енергійно реагують з сумішшю нітратної та плавикової кислот, з концентрованою сульфатною кислотою, з царською водкою:



Здатність Zr і Hf реагувати з HF на відміну від HCl та H₂SO₄ (проти дії двох останніх кислот Zr та Hf стійкі) пояснюють тим, що плавикова кислота розчиняє оксидні плівки, перетворюючи відповідні оксиди на розчинні фторокомплекси.

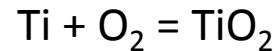
Взаємодія з лугами:

- ❑ В результаті нагрівання порошок титану повільно розчиняється у концентрованих розчинах та розплавах лугів:

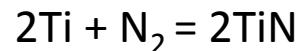


- ❑ Цирконій та гафній з лугами не реагують.

- ❑ За температури 1000 °C Ti, Zr і Hf згоряють у кисні до оксидів EO₂.



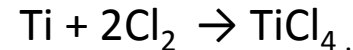
- ❑ За температури 800 °C вони взаємодіють з азотом з утворенням нітридів EN



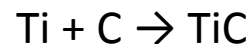
Хімічно інертний TiN лише за сильного нагрівання реагує з водяною парою і лугами:



- ❑ за температури 150-400 °C – з галогенами з утворенням галогенідів EΓ₄, а при нагріванні з воднем – гідриди EH₂.



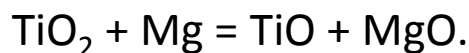
- ❑ При нагріванні сірки з вільними металами можна добути сульфідів TiS₂ і ZrS₂. Високотемпературним синтезом або взаємодією EO₂ з вуглецем добувають карбіди EC за температури 4000 °C.



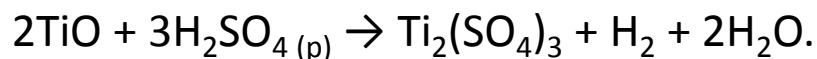
На сьогодні відомо декілька оксидів Титану, починаючи від нижчих, наприклад, Ti_6O , Ti_3O до вищого TiO_2 . В цілому для металів четвертої групи найбільш характерними є діоксиди EO_2 .

Ступінь окиснення +2

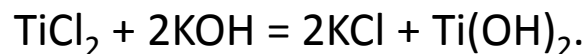
Оксид TiO , як і відповідний гідроксид, має основний характер. Оксид титану (II) золотистого кольору утворюється при високотемпературному відновленні TiO_2 під дією Mg , Zn , C або Ti :



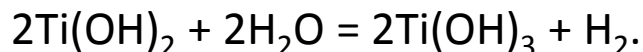
Він добре розчиняється в гарячій сірчаній кислоті:



При взаємодії галогенідів титану (II) з лугами випадає в осад чорний гідроксид титану (II):

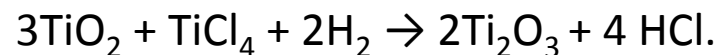
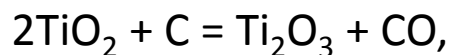


$Ti(OH)_2$ – сильний відновник, який повільно реагує з водою:



Ступінь окиснення +3

Оксид Ti_2O_3 і відповідний гідроксид мають основний характер. Ti_2O_3 можна отримати під час високотемпературного відновлення TiO_2 вуглецем або за реакцією:



При нагріванні до $1800^\circ C$ Ti_2O_3 диспропорціонує:

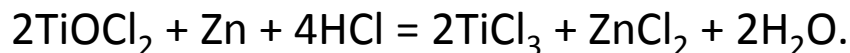


Оксиди Zr_2O_3 і Hf_2O_3 не добути.

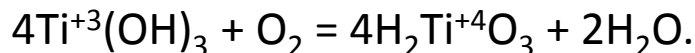
Солі $Ti(III)$ у водних розчинах дуже гідролізовані. Як і гідроксид, солі титану(III) проявляють відновлювальні властивості: переводять Fe^{3+} у Fe^{2+} , знебарвлюють розчин $KMnO_4$.

Гідроксиди та солі цирконію та гафнію у нижчих ступенях окиснення нестійкі.

Солі титану (III) отримують при дії водню на кристалічні сполуки титану (IV) при нагріванні; в розчині їх добувають відновленням активними металами в кислому середовищі:



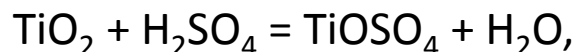
При дії лугів на розчини солей титану (III) утворюється темно-червоний осад $Ti(OH)_3$, який легко окиснюється:



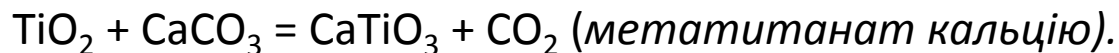
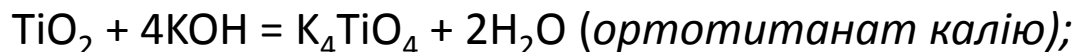
Оксид та гідроксид титану (III) мають основні властивості.

Ступінь окиснення +4

- ❑ Оксиди EO_2 мають амфотерні властивості, їх кислотна функція посилюється зі зменшенням протонного числа елементів, тобто від Hf до Ti.
- ❑ TiO_2 виявляє переважно кислотні властивості, а HfO_2 – основні.
- ❑ Оксид титану (IV) розчиняється у концентрованій H_2SO_4 з утворенням сульфату титанілу $TiOSO_4$ (TiO^{2+} називається титаніл-іон):



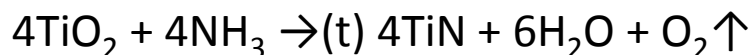
а у розплавах лугів і карбонатів лужних і лужноземельних металів – з утворенням мета- й ортотитанатів:



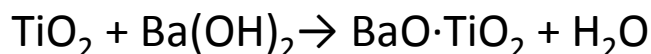
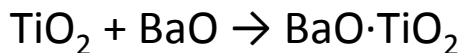
З перекисом водню утворює ортотитанову кислоту:



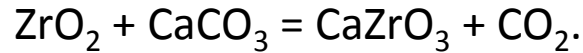
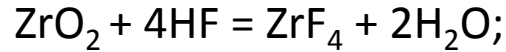
При нагріванні з аміаком утворює нітрид титану:



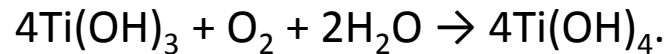
При сплавленні з оксидами, гідроксидами і карбонатами утворюються подвійні оксиди:



- ❑ Оксиди ZrO_2 і HfO_2 здатні розчинятися у концентрованій HF з утворенням тетрафторидів цих металів, а також у розплавах лугів і карбонатів лужних і лужноземельних металів з утворенням метацирконатів і метагафнатів:



- ❑ Кислотні властивості сполук EO_2 і $E(OH)_4$ виражені слабо, тому розчинні титанати, цирконати і гафнати у воді сильно гідролізують з утворенням відповідних гідроксидів.
- ❑ Гідроксиди одержують непрямим шляхом, наприклад:



Реальна формула гідроксидів у цьому ступені окиснення $EO_2 \cdot xH_2O$.

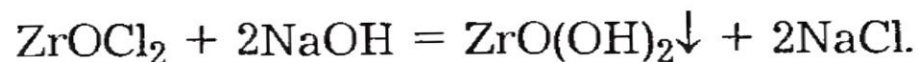
У своєму складі вони містять гідроксогрупи ($-OH$) та оксогрупи ($-O-$).

- ❑ Гідроксиди $E(OH)_4$ – білі, погано розчинні у воді сполуки, здатні до утворення колоїдних розчинів.
- ❑ Титан, подібно до Стануму, може утворювати гідроксиди двох форм: α - і β -.
- α - гідроксиду титану (IV) відповідає формула H_4TiO_4 або $TiO_2 \cdot 2H_2O$ (α -титанатна кислота);
- β -титанатну кислоту можна записати як H_2TiO_3 або $TiO(OH)_2$, вона інертніша, ніж H_4TiO_4 , погано розчиняється у лугах і кислотах, розчиняється тільки у фторидній, а при нагріванні – у концентрованій сульфатній кислоті. У разі тривалого зберігання α -титанатна кислота перетворюється на β -титанатну кислоту.

Оксиди і гідроксиди цирконію(IV) та гафнію(IV) подібні до аналогічних сполук титану(IV), але виявляють сильніші оснóвні властивості. Під час сплавляння з лугами або оснóвними оксидами вони утворюють *мета-* та *ортоцирконати* (*мета-* та *ортогафнати*), під дією кислот — *оксоцирконати* (*оксогафнати*).

Гідроксиди цирконію і гафнію, як і гідроксиди титану, існують в α - і β -формах.

Аморфну α -форму гідроксиду цирконію(IV) $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ($x > 1$) можна добути на холоді взаємодією солей оксоцирконію з лугами:

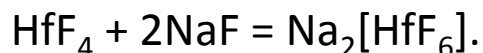
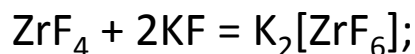


У разі нагрівання за цією реакцією утворюється менш активна β -форма гідроксиду цирконію(IV).

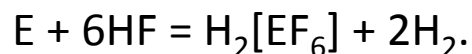
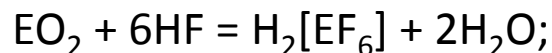
Перетворення більш активних α -форм на менш активні β -форми супроводжується досить значним виділенням теплоти.

Оскільки гідроксиди $E(OH)_4$ амфотерні, вони можуть розчинятися у сильних кислотах з утворенням розчинних солей $E(SO_4)_2$, $E(NO_3)_4$, $E(ClO_4)_4$. Ці солі у водних розчинах сильно гідролізують з утворенням основних солей $E(OH)_2SO_4$, $E(OH)_3NO_3$, $E(OH)_2(ClO_4)_2$, які часто записують як солі титанілу $TiOSO_4$, цирконілу $ZrO(NO_3)_2$, гафнілу $HfOSO_4$.

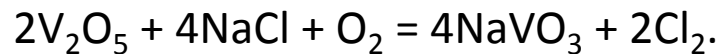
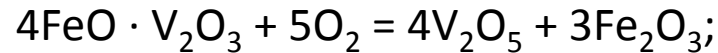
Тетрагалогеніди титану та його аналогів можуть сполучатися з галогеноводневими кислотами і відповідними галогенідами з утворенням комплексних сполук ($KЧ = 6, 8$). Найлегше утворюються розчинні фториди:



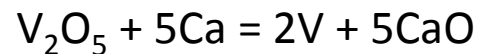
Одночасно утворюються фтороцирконати і фторогафнати складу $Me_3[EF_7]$ і $Me_4[EF_8]$. Саме утворенням міцних фторидних комплексів пояснюється розчинність оксидів і гідроксидів титану (IV) та його аналогів, а також вільних металів у фторидній кислоті:



Майже половину ванадію добувають під час переробки залізних ванадійвмісних руд. Основною сировиною для добування металічного ванадію є шлак, що утворюється під час переробки чавуну на сталь. Ванадійвмісний шлак сплавляють за наявності кисню з хлоридом натрію за температури 800-900 °С, при цьому ванадій окиснюється:

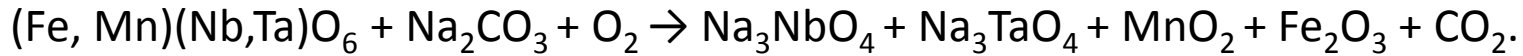


При дії на метаванадат натрію розведеного розчину H_2SO_4 виділяється червоний оксид ванадію (V) V_2O_5 . Для отримання металічного ванадію його відновлюють алюмінієм, магнієм або кальцієм:

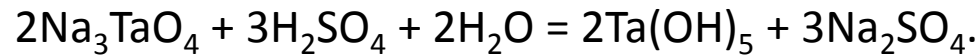
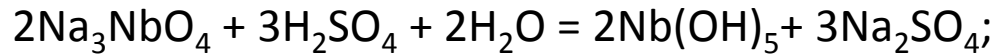


Внаслідок відновлення суміші оксидів феруму і ванадію коксом утворюється ферованадій – сплав заліза з ванадієм (35–70 % V).

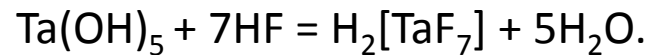
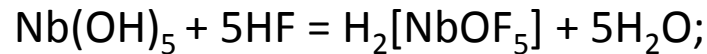
Танталоніобієві руди після збагачення сплавляють з содою за доступу кисню:



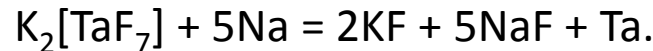
Спечену масу обробляють водою і лужний розчин ніобату і танталату натрію відділяють від осаду оксидів феруму і мангану. Потім дією кислоти на розчини Na_3NbO_4 і Na_3TaO_4 осаджують білі осадки гідроксидів ніобію і танталу:



Гідроксиди ніобію і танталу відокремлюють фільтруванням і розчиняють у HF:

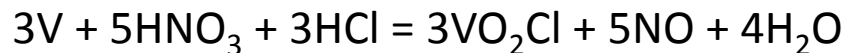
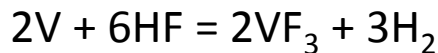


Утворені фторокислоти цих металів нейтралізацією переводять в амонійні або калійні солі, які піддають фракційній кристалізації. Отримані солі фторокислот відновлюють металічним натрієм у спеціальних тиглях за високої температури:



Так само добувають ніобій. Крім того, ці метали можна добути електролізом розплавлених фторосолей $\text{K}_2[\text{EF}_7]$ з домішками відповідних оксидів, які розчиняються у розплавленій солі.

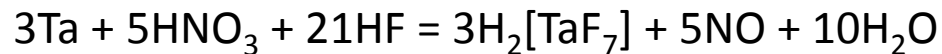
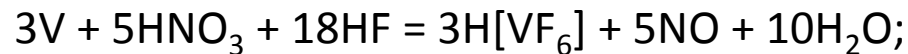
- ❑ За звичайної температури метали підгрупи Ванадію хімічно пасивні, що пояснюється наявністю на їхній поверхні захисної оксидної плівки. Активність цих металів дещо зростає при нагріванні.
- ❑ У сполуках Ванадій та його аналоги здебільшого виявляють ступені окиснення +5, однак можуть мати також ступені окиснення +4, +3, +2.
- ❑ Хімічна активність металів знижується у ряду V–Nb–Ta, у такому ж порядку знижується здатність виявляти нижчі ступені окиснення.
- ❑ Кислоти-неокисники на ванадій та його аналоги не діють, лише при нагріванні до 400–500 °С хлороводень діє на ванадій з утворенням VCl_2 .
- ❑ З кислотами-окисниками ці метали взаємодіють по-різному.
- ❑ Ванадій за кімнатної температури розчиняється лише у концентрованій HF і “царській горілці”, а при нагріванні – у концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 .



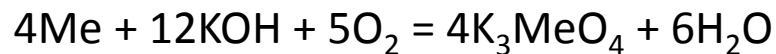
- ❑ Порошкоподібний ніобій при нагріванні до 70 °С частково розчиняється у концентрованій H_2SO_4 :



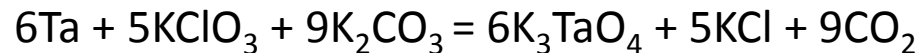
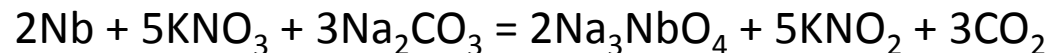
- ❑ Нітратна кислота не взаємодіє ні з ніобієм, ні з танталом, фторидна – дуже повільно, найкраще метали підгрупи Ванадію розчиняються у суміші HNO_3 і HF з утворенням розчинних фторовмісних кислот – $\text{H}[\text{VF}_6]$, $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$, $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$:



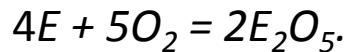
- ❑ Ванадій, ніобій і тантал стійкі в розчинах лугів, але за наявності окисників реагують з ними, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонних форм сполук, які характерні для високих ступенів окиснення цих елементів:



- ❑ Замість O_2 можна використовувати інші окисники (розплави KNO_3 , KClO_3) а замість KOH - розплав K_2CO_3 або Na_2CO_3



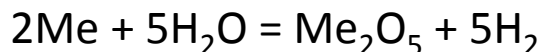
- При нагріванні в атмосфері кисню метали підгрупи Ванадію утворюють порошкоподібні оксиди (Nb_2O_5 і Ta_2O_5 – білі, V_2O_5 – червоний):



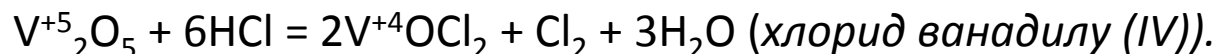
Також відомі оксиди ванадію (IV), ванадію (III) і ванадію (II) – VO_2 , V_2O_3 , VO .

- Оксиди з нижчими ступенями окиснення ніобію, і особливо танталу, добути значно важче, ніж для ванадію. При нагріванні до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ у струмені водню Nb_2O_5 відновлюється лише до чорного NbO_2 , а Ta_2O_5 взагалі не відновлюється.
- Всі оксиди елементів підгрупи Ванадію, за винятком V_2O_5 , безпосередньо з водою не сполучаються. V_2O_5 – кислотний оксид, Nb_2O_5 і Ta_2O_5 – амфотерні.

Ванадій, ніобій тантал стійкі проти дії повітря, води, зокрема морської, але за високих температур порошки цих металів реагують з водяною парою з витісненням водню

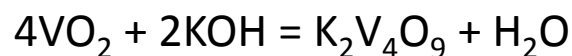
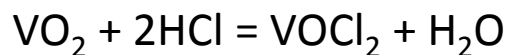


- Отже, від V_2O_5 до Ta_2O_5 посилюються основні властивості, а в протилежному напрямку – окиснювальна здатність оксидів. Так, V_2O_5 може окиснювати HCl концентровану:

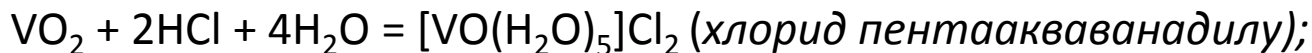


- Щоб перевести сполуки Nb (V) і Ta (V) у нижчі ступені окиснення потрібні надзвичайно активні відновники і підвищена температура.

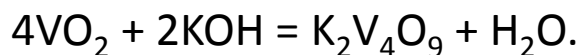
- ❑ Оксид ванадію (II) VO має основні властивості, легко розчиняється у розведених кислотах. Розчини похідних $[V(H_2O)_6]^{2+}$ мають фіолетове забарвлення, яке досить швидко переходить в зелене внаслідок окиснення цього іона до $[V(H_2O)_6]^{3+}$.
- ❑ Гідроксид ванадію (II) $V(OH)_2$ утворюється при дії лугів на солі ванадію (II). Він також швидко окиснюється на повітрі.
- ❑ Оксид ванадію (III) V_2O_3 розчиняється у кислотах з утворенням гідратованих іонів $[V(H_2O)_6]^{3+}$, які надають розчину зеленого забарвлення.
- ❑ Гідроксид ванадію (III) $V(OH)_3$ отримують дією лугів на солі ванадію (III). V_2O_3 і $V(OH)_3$ – амфотерні з переважанням основних властивостей.
- ❑ Оксид ванадію (IV) VO_2 утворюється при обережному відновленні V_2O_5 воднем. Оксид VO_2 має синьо-зелене забарвлення, у воді не розчиняється, має амфотерні властивості, тому розчиняється у кислотах і лугах



При розчиненні у кислотах утворюються солі ванадилу VO^{2+} синього кольору:

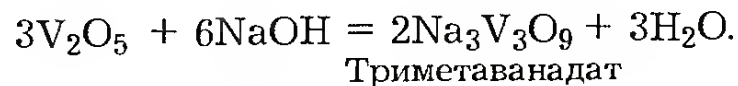
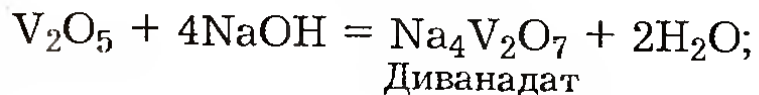
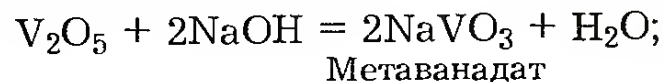
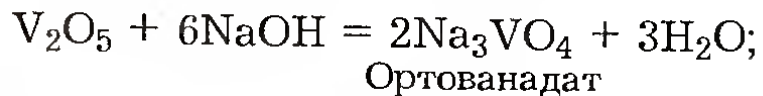


а при розчиненні у лугах – тетраванадити:

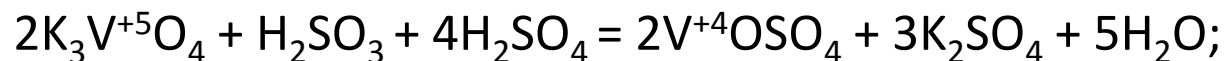


- ❑ При сплавлянні VO_2 з лугами утворюються ванадити складу $Me^{+1}_2VO_3$ і $Me^{+1}_2V_2O_5$.
- ❑ Ванадити дуже чутливі до дії окисників, в тім числі до кисню повітря.

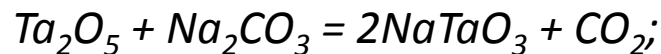
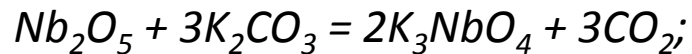
- ❑ Оксид ванадію (V) має червоно-жовте забарвлення, належить до кислотних оксидів і є ангідридом слабкої кислоти HVO_3 . V_2O_5 швидко розчиняється у розчинах лугів з утворенням ванадатів різного складу:



- ❑ V_2O_5 частково розчиняється у воді з утворенням декаванадатної кислоти $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. У кристалічному стані добуто гідрати $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (тетраванадатна кислота) і HVO_3 (метаванадатна кислота).
- ❑ V_2O_5 також розчиняється у концентрованих кислотах з утворенням сполук ванадилу (V), що містять групу VO^{2+} . Отже, оксид V_2O_5 виявляє дещо амфотерні властивості.
- ❑ Оксид V_2O_5 та відповідні йому кислоти і ванадати виступають окисниками в окисно-відновних реакціях. Залежно від кислотності середовища і природи відновника утворюються сполуки ванадію (IV) або ванадію (III) і навіть ванадію (II):

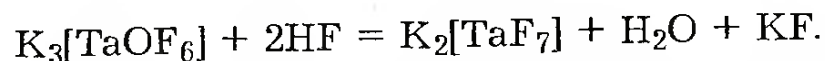
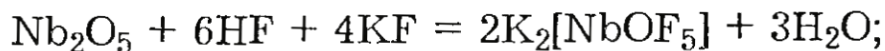
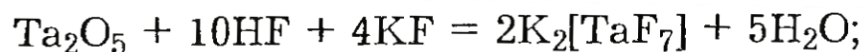
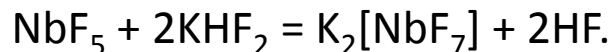


- ❑ На відміну від ванадатних кислот, гідроксиди ніобію (V) і танталу (V) можна отримати лише непрямим способом.
- ❑ Їх добувають при дії розведених кислот на розчини ніобатів (або танталатів) лужних металів, внаслідок чого утворюються малорозчинні гідратовані оксиди $E_2O_5 \cdot nH_2O$. Це білі амфотерні речовини, із слабо вираженою основною функцією, вони погано розчиняються у кислотах, краще розчиняються у лугах і в концентрованих H_2SO_4 і HF .
- ❑ Відомі мета- ($Me^{+1}EO_3$), орто- ($Me^{+1}_3EO_4$), піро(ди)- ($Me^{+1}_4E_2O_7$), пента- ($Me^{+1}_7E_5O_{16}$) і гекса- ($Me^{+1}_8E_6O_{19}$) ніобати і танталати.
- ❑ Мета-, орто-, диніобати і танталати утворюються під час сплавлення E_2O_5 з лугами, оксидами або карбонатами лужних металів:

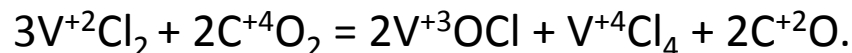


- ❑ пента- і гексаніобати – внаслідок полімеризації аніонів орто- і дипіросолей у кислому середовищі.

- Ванадій та його аналоги також утворюють комплексні галогеніди. Із збільшення ролі *d*-підрівня зростає координаційне число. Для сполук ванадію характерні КЧ 4 і 6, а для сполук ніобію і танталу – 6 і 8, наприклад:



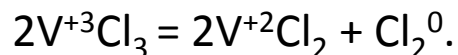
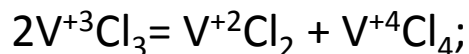
- Відомі також галогеніди металів підгрупи Ванадію у нижчих ступенях окиснення. З них найкраще вивчено дихлорид ванадію, який є сильним відновником:



У розчині він повільно окиснюється водою:



- Дигалогеніди металів підгрупи Ванадію утворюються в процесі нагрівання EГ_3 , які піддаються диспропорціонуванню:



- Всі галогеніди, у яких елементи підгрупи Ванадію виявляють нижчі ступені окиснення, є активним відновниками, причому здатність до відновлення від Ванадію до Танталу зростає.

Інші вищі галогеніди ніобію і танталу крім взаємодії простих речовин можна також добути такими способами:

